

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-105349

(P2002-105349A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002. 4. 10)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコ-ト* (参考)

C 0 9 B 47/26

C 0 9 B 47/26

2 C 0 5 6

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

B 2 H 0 8 6

B 4 1 M 5/00

E 4 J 0 3 9

C 0 9 B 67/54

Z

C 0 9 B 67/54

C 0 9 D 11/00

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-218709(P2001-218709)

(22) 出願日 平成13年7月18日 (2001. 7. 18)

(31) 優先権主張番号 特願2000-226146(P2000-226146)

(32) 優先日 平成12年7月26日 (2000. 7. 26)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 北山 弘和

埼玉県さいたま市北袋町2-336-322

(72) 発明者 難波 晋一

東京都北区志茂3-17-2-304

(72) 発明者 藤井 隆文

埼玉県さいたま市北袋町2-336-320

(72) 発明者 小谷 淳二

埼玉県鴻巣市ひばり野1-2-13

(72) 発明者 吉岡 純子

東京都北区志茂3-17-1-102

最終頁に続く

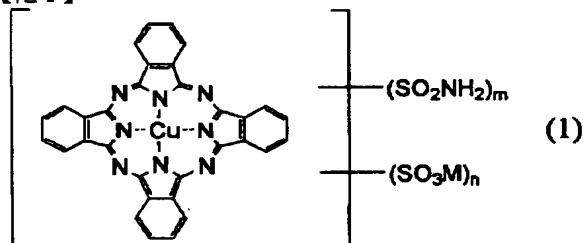
(54) 【発明の名称】 シアン色素混合物、水性シアンインク組成物及びインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】シアン色のインク組成物において、その印刷物を、風通しの良好な日陰放置及びオゾンガス下放置した場合でも印刷物の変退色が少ないインクを開発すること。

【解決手段】銅フタロシアニンをクロロスルホン化した後アミド化する際に、アミノ化剤を、原料銅フタロシアニン1モルに対して2.5モル以上の割合で反応させて得られる化合物であり、且つ該化合物が下記式(1)

【化1】



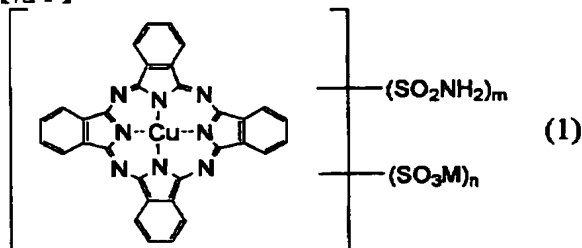
(式中、Mはプロトン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機アミンのオニウムイオンまたはア

ンモニウムイオンを示す。mは1から4の整数であり、nは0から3の整数であり、かつm+nは1から4の整数である。)で表される化合物の混合物であることを特徴とするシアン色素混合物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】銅フタロシアニンをクロロスルホン化した後、アミド化する際に、アミノ化剤を原料銅フタロシアニン1モルに対して2.5モル以上の割合で反応させて得られる化合物であり、且つ該化合物が下記式(1)

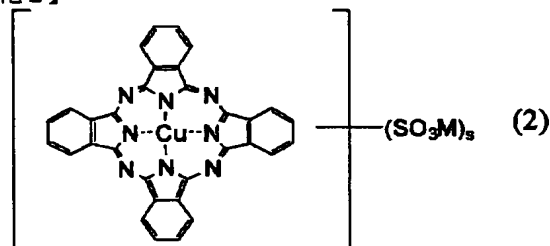
【化1】



(式中、Mはプロトン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機アミンのオニウムイオンまたはアンモニウムイオンを示す。mは1から4の整数であり、nは0から3の整数であり、かつm+nは1から4の整数である。)で表される化合物の混合物であることを特徴とするシアン色素混合物。

【請求項2】式(2)

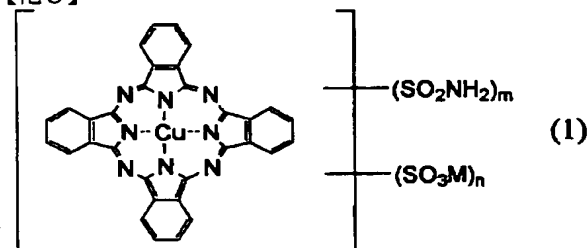
【化2】



(式中、Mはプロトン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機アミンのオニウムイオンまたはアンモニウムイオンを示す。sは2から4の整数である。)で表される化合物に塩素化剤を反応させ、スルホン酸基をクロロスルホン化し、次いで、式(2)の化合物1モルに対して2.5モル以上の割合のアミノ化剤を反応させて得られることを特徴とする式(1)で表されるシアン色素混合物。

【請求項3】下記式(1)

【化3】



(式中、Mはプロトン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機アミンのオニウムイオンまたはアンモニウムイオンを示す。mは1から4の整数であり、

nは0から3の整数であり、かつm+nは1から4の整数である。)で表される化合物であり、且つ水中で濃度を0.01g/lに調整したときの分光光度計の吸収カーブにおいて590nmから630nmの間にλmaxがあり、640nmから670nmの間にはピークを持たないシアン色素混合物。

【請求項4】N,N-ジメチルホルムアミド中で、吸光度を1から2Absに調整したときの分光光度計の吸収カーブにおいて615nmから640nmの範囲と655nmから680nmの範囲に吸収ピークを有する化合物を含有することを特徴とする請求項1又は請求項2記載のシアン色素混合物。

【請求項5】N,N-ジメチルホルムアミド中で、且つ吸光度を1から2Absに調整したときの分光光度計の吸収カーブにおいて615nmから640nmの吸収ピークの波長をCとし、655nmから680nmの吸収ピークの波長をDとしたときD-Cの値が48nm以下の化合物を含有することを特徴とする請求項1又は請求項2記載のシアン色素混合物。

【請求項6】フォトダイオードアレイ検出器を有する高速液体クロマトグラフィー(展開溶媒:アセトニトリル/磷酸二水素アンモニウム水溶液)での測定において640nmから670nmにλmaxを有する成分の面積百分率の総計が検出波長254nmで全体の50%以下である請求項1又は請求項2記載のシアン色素混合物。

【請求項7】フォトダイオードアレイ検出器を有する高速液体クロマトグラフィー(展開溶媒:アセトニトリル/磷酸二水素アンモニウム水溶液)での測定において590nmから630nmの吸収ピークの吸光度をAとし、640nmから670nmの吸収ピークの吸光度をBとしたとき、検出されたすべての成分の吸光度の和をそれぞれΣA、ΣBで表したとき、ΣB/ΣAの値が1以下である請求項1又は請求項2記載のシアン色素混合物。

【請求項8】フォトダイオードアレイ検出器を有する高速液体クロマトグラフィー(展開溶媒:アセトニトリル/磷酸二水素アンモニウム水溶液)での測定において590nmから630nmの間にある吸収ピークの吸光度をAとし、640nmから670nmの間にある吸収ピークの吸光度をBとしたとき、B/Aの値が1以下のみの成分をもつ化合物で構成された請求項1又は請求項2記載のシアン色素混合物。

【請求項9】請求項1乃至請求項8のいずれか一項に記載のシアン色素混合物を含有することを特徴とする水性シアンインク組成物。

【請求項10】請求項1又は請求項2に記載のシアン色素混合物を含む溶液をpH7から11の範囲で塩析を行うことにより、分光光度計で640nmから670nmの間の吸光度を低下させる請求項1又は請求項2に記載のシアン色素混合物の精製方法。

3

【請求項11】請求項1又は請求項2に記載のシアン色素混合物を、水を含むメタノール、エタノール又は2-プロパノール中に攪拌懸濁させ、次いで濾別することを特徴とする分光光度計で640nmから670nmの間の吸光度を低下させる請求項1又は請求項2に記載のシアン色素混合物の精製方法。

【請求項12】請求項10乃至請求項11に記載の方法で精製された請求項1又は請求項2に記載のシアン色素混合物を含むことを特徴とする水性シアニンインク組成物。

【請求項13】インクジェット記録用である請求項9又は請求項12記載の水性シアニンインク組成物。

【請求項14】請求項9、請求項12又は請求項13に記載の水性シアニンインク組成物を用いて二種類の濃度でインクを調製し、高濃度のインクは2.5から7重量%で濃度を調整し、低濃度のインクは0.5から2.5重量%で濃度が調整されてなる水性シアニンインク組成物セット。

【請求項15】インク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、インクとして請求項9、請求項12又は請求項13のいずれか一項に記載の水性シアニンインク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項16】被記録材が情報伝達用シートである請求項15に記載のインクジェット記録方法。

【請求項17】被記録材が無機物及び/又はポリマーで表面処理された情報伝達用シートである請求項15に記載のインクジェット記録方法。

【請求項18】被記録材が無機物としてシリカ及び/又はアルミナ及び/又はセラミックスで表面処理された情報伝達用シートである請求項15に記載のインクジェット記録方法。

【請求項19】被記録材がポリマーとして親水性ポリマー及び/又はアクリル系ポリマー及び/又はポリウレタン系ポリマーで表面処理された情報伝達用シートである請求項15に記載のインクジェット記録方法。

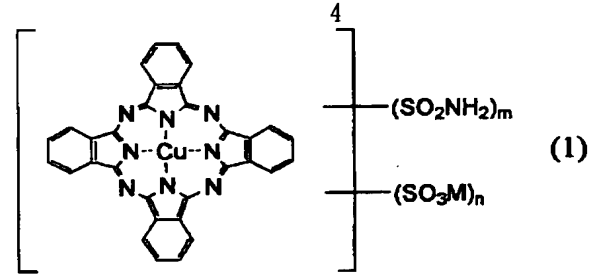
【請求項20】被記録材が親水性ポリマーとしてポリビニルアルコール及び/又はポリビニルピロリドンで表面処理された情報伝達用シートである請求項15に記載のインクジェット記録方法。

【請求項21】請求項9、請求項12又は請求項13のいずれか一項に記載の水性シアニンインク組成物を含む容器。

【請求項22】請求項21に記載の容器を有するインクジェットプリンタ。

【請求項23】下記式(1)

【化4】



(式中、Mはプロトン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機アミンのオニウムイオンまたはアンモニウムイオンを示す。mは1から4の整数であり、nは0から3の整数であり、かつm+nは1から4の整数である。)で表される化合物の混合物であり、且つN, N-ジメチルホルムアミド中で、吸光度を1から2 Absに調整したときの分光光度計の吸収カーブにおいて615nmから640nmの範囲と655nmから680nmの範囲に吸収ピークを有し、更に、615nmから640nmの吸収ピークの波長をCとし、655nmから680nmの吸収ピークの波長をDとしたときD-Cの値が48nm以下の化合物を含むことを特徴とするシアン色素混合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シアン色素混合物、水性シアニンインク組成物及びインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェットプリンタによる記録方法としてインクの各種吐出方式が開発されているが、いずれもインクの小滴を発生させ、これを種々の被記録材料(紙、フィルム、布帛等)に付着又は染着させ記録を行うものである。インクジェットプリンタによる記録方法は、記録ヘッドと被記録材料とが接触しない為、音の発生がなく静かであり、凹凸面、柔軟物質、壊れやすい製品等、場所を選ばず印字ができるという特長がある。またプリンタの小型化、高速化、カラー化が容易という特長の為、近年急速に普及し、今後も大きな伸長が期待されている。コンピュータのカラーディスプレイ上の画像又は文字情報をインクジェットプリンタにより、カラーで記録するには、一般にはイエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)の三原色にブラック(K)を加えた4色のインクによる減法混色で表現される。CRTディスプレイ等のレッド(R)、グリーン(G)、ブルー(B)による加法混色画像をできるだけ忠実に再現するには、使用する色素、中でもYMCのインクに使用される色素にはできるだけYMCそれぞれの標準に近い色相を有し、且つ鮮明であることが望まれる。又、インク組成物は長期の保存に対し安定であり、又プリントした画像の濃度が高く、しかも耐水性、耐光性等の堅牢度に優れている事が求められる。今後、使用分野を拡大すべ

く、広告等の展示物に活用した場合、光（電灯、蛍光灯、日光等）に暴露される場合が多くなり、特に耐光性の優れたインク組成物が求められる。その中でシアンインクの多くはC. I. Direct Blue 86又はC. I. Direct Blue 199のようなフタロシアニン色素が使われており、マゼンタやイエローと比べ耐光性は優れている。しかしながら、一般的に使用されているC. I. Direct Blue 86又はC. I. Direct Blue 199のようなフタロシアニン色素は一般的に光沢紙と呼ばれる加工紙に印刷をして長時間風通しのよい日陰に放置する（以下、自然暴露下と言う）とすぐに変色及び退色が生じる。これらの原因としては空気中のオゾンガスと加工紙に塗工されている無機物及び／又はポリマーとの相互作用により色素の変退色を起こすと考えられるが現在のところ、明確にはわかっていない。そしてその退色度合いはシアンが最も劣るレベルである。以上のことから水性シアンインクはまだ市場の要求を十分に満足する製品を提供するには至っていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】インクジェットプリンタの用途はOA用小型プリンタから産業用の大型プリンタまで拡大されており、印刷物を外気にさらす機会が増えていることから耐水性及び耐光性等の堅牢性がこれまで以上に求められている。耐水性についてはシリカ、カチオン系ポリマー、アルミナ又はセラミックスなどインク中の色素を吸着し得る無機微粒子をPVA樹脂などとともに紙の表面にコーティングすることにより大幅に改良される。また、耐光性についてはシアンに用いられているフタロシアニン色素は他のマゼンタやイエローと比べ優れており耐光性を向上させる研究はマゼンタやイエローほどなされていない。しかしながら現在用いられているシアンは光沢紙と呼ばれる加工紙に印刷をして自然暴露下及びオゾンガス下に放置すると変色及び退色が生じる。これらを改良すべく現在は印刷後に印刷物をラミネート加工を施し、変退色を押さえるという方法がとられている。しかしこのような方法では時間、簡便さ及び価格的に見ても、大きな難点となる。そこで根本的な改良として自然暴露下及びオゾンガス下での変退色の少ないシアン染料を開発することが重要な課題となっている。

【0004】インクジェット記録用水性インクに用いられるシアンの色素の骨格としてはトリフェニルメタン系やフタロシアニン系が代表的である。しかしトリフェニルメタン系色素については色相は良好であるが、耐光性、耐水性は非常に劣る。また光沢紙に印刷後、自然暴露下及びオゾンガス下で生じる変退色も問題である。現在用いられているフタロシアニン系色素については色相、耐水性そして耐光性は優れているが、光沢紙に印刷後の自然暴露下及びオゾンガス下によって生じる変退色

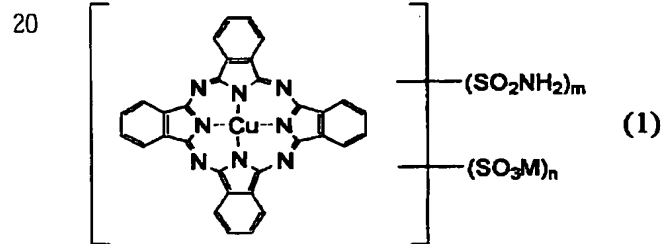
が問題である。本発明は、インクジェット記録に適する色相と鮮明性を有し、且つ記録物の耐光、耐水性堅牢度が強く、光沢紙に印刷後の自然暴露下及びオゾンガス下の放置で変退色が少ないシアンインク組成物を提供する事を目的とする。種々の条件で合成されたC. I. Direct Blue 199を試験することにより、光沢紙に印刷後の自然暴露下及びオゾンガス下の放置で変退色が少ないシアン色素混合物及びシアンインク組成物を得るに至り、本発明を完成させた。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記したような課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったものである。即ち本発明は、（1）銅フタロシアニンをクロルスルホン化した後、アミド化する際に、アミノ化剤を、原料銅フタロシアニン1モルに対して2.5モル以上の割合で反応させて得られる化合物であり、且つ該化合物が下記式（1）

【0006】

【化5】

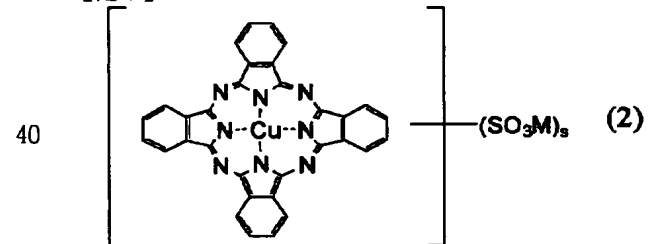


【0007】（式中、Mはプロトン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機アミンのオニウムイオンまたはアンモニウムイオンを示す。mは1から4の整数であり、nは0から3の整数であり、かつm+nは1から4の整数である。）で表される化合物の混合物であることを特徴とするシアン色素混合物、（2）式

（2）

【0008】

【化6】

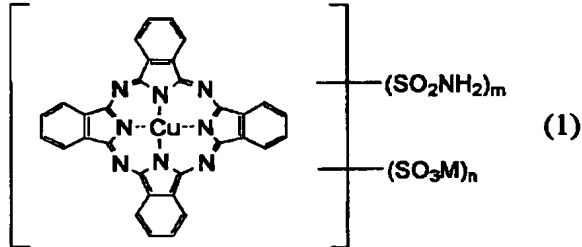


【0009】（式中、Mはプロトン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機アミンのオニウムイオンまたはアンモニウムイオンを示す。sは2から4の整数である。）で表される化合物に塩素化剤を反応させ、スルホン酸基をクロルスルホン化し、次いで、式（2）の化合物1モルに対して2.5モル以上の割合のアミノ化剤を反応させて得られることを特徴とする式

(1) で表されるシアン色素混合物、(3) 下記式
(1)

【0010】

【化7】



【0011】(式中、Mはプロトン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機アミンのオニウムイオンまたはアンモニウムイオンを示す。mは1から4の整数であり、nは0から3の整数であり、かつm+nは1から4の整数である。)で表される化合物であり、且つ水中で濃度を0.01g/lに調整したときの分光光度計の吸収カーブにおいて590nmから630nmの間に λ_{max} があり、640nmから670nmの間にはピークを持たないシアン色素混合物、(4) N, N-ジメチルホルムアミド中で、吸光度を1から2Absに調整したときの分光光度計の吸収カーブにおいて615nmから640nmの範囲と655nmから680nmの範囲に吸収ピークを有する化合物を含有することを特徴とする(1)又は(2)記載のシアン色素混合物、

(5) N, N-ジメチルホルムアミド中で、且つ吸光度を1から2Absに調整したときの分光光度計の吸収カーブにおいて615nmから640nmの吸収ピークの波長をCとし、655nmから680nmの吸収ピークの波長をDとしたときD-Cの値が48nm以下の化合物を含有することを特徴とする(1)又は(2)記載のシアン色素混合物、(6) フォトダイオードアレイ検出器を有する高速液体クロマトグラフィー(展開溶媒: アセトニトリル/磷酸二水素アンモニウム水溶液)での測定において640nmから670nmに λ_{max} を有する成分の面積百分率の総計が検出波長254nmで全体の50%以下である(1)又は(2)記載のシアン色素混合物、

【0012】(7) フォトダイオードアレイ検出器を有する高速液体クロマトグラフィー(展開溶媒: アセトニトリル/磷酸二水素アンモニウム水溶液)での測定において590nmから630nmの吸収ピークの吸光度をAとし、640nmから670nmの吸収ピークの吸光度をBとしたとき、検出されたすべての成分の吸光度の和をそれぞれ ΣA 、 ΣB で表したとき、 $\Sigma B / \Sigma A$ の値が1以下である(1)又は(2)記載のシアン色素混合物、(8) フォトダイオードアレイ検出器を有する高速液体クロマトグラフィー(展開溶媒: アセトニトリル/磷酸二水素アンモニウム水溶液)での測定において59

0nmから630nmの間にある吸収ピークの吸光度をAとし、640nmから670nmの間にある吸収ピークの吸光度をBとしたとき、B/Aの値が1以下のみの成分をもつ化合物で構成された(1)又は(2)記載のシアン色素混合物、

【0013】(9) (1)乃至(8)のいずれか一項に記載のシアン色素混合物を含有することを特徴とする水性シアンインク組成物、(10) (1)又は(2)に記載のシアン色素混合物を含む溶液をpH7から11の範囲で塩析を行うことにより、分光光度計で640nmから670nmの間の吸光度を低下させる(1)又は

(2)に記載のシアン色素混合物の精製方法、(11)

(1)又は(2)に記載のシアン色素混合物を、水を含むメタノール、エタノール又は2-プロパノール中に攪拌懸濁させ、次いで濾別することを特徴とする分光光度計で640nmから670nmの間の吸光度を低下させる(1)又は(2)に記載のシアン色素混合物の精製方法、(12) (10)乃至(11)に記載の方法で精製された(1)又は(2)に記載のシアン色素混合物を含有することを特徴とする水性シアンインク組成物、

(13) インクジェット記録用である(9)又は(1

2)記載の水性シアンインク組成物、

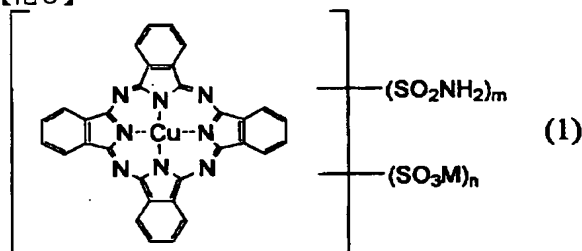
【0014】(14) (9)、(12)又は(13)に記載の水性シアンインク組成物を用いて二種類の濃度でインクを調製し、高濃度のインクは2.5から7重量%で濃度を調整し、低濃度のインクは0.5から2.5重量%で濃度が調整されてなる水性シアンインク組成物セット、(15) インク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、インクとして(9)、(12)又は(13)のいずれか一項に記載の水性シアンインク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法、(16) 被記録材が情報伝達用シートである(15)に記載のインクジェット記録方法、(17) 被記録材が無機物及び/又はポリマーで表面処理された情報伝達用シートである

(15)に記載のインクジェット記録方法、(18) 被記録材が無機物としてシリカ及び/又はアルミナ及び/又はセラミックスで表面処理された情報伝達用シートである(15)に記載のインクジェット記録方法、(19) 被記録材がポリマーとして親水性ポリマー及び/又はアクリル系ポリマー及び/又はポリウレタン系ポリマーで表面処理された情報伝達用シートである(15)に記載のインクジェット記録方法、(20) 被記録材が親水性ポリマーとしてポリビニルアルコール及び/又はポリビニルピロリドンで表面処理された情報伝達用シートである(15)に記載のインクジェット記録方法、(21) (9)、(12)又は(13)のいずれか一項に記載の水性シアンインク組成物を含有する容器、(22)

(21)に記載の容器を有するインクジェットプリンタ、(23) 下記式(1)

【0015】

【化8】



(1)

【0016】(式中、Mはプロトン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機アミンのオニウムイオンまたはアンモニウムイオンを示す。mは1から4の整数であり、nは0から3の整数であり、かつm+nは1から4の整数である。)で表される化合物の混合物であり、且つN、N-ジメチルホルムアミド中で、吸光度を1から2 Absに調整したときの分光光度計の吸収カーブにおいて615 nmから640 nmの範囲と655 nmから680 nmの範囲に吸収ピークを有し、更に、615 nmから640 nmの吸収ピークの波長をCとし、655 nmから680 nmの吸収ピークの波長をDとしたときD-Cの値が48 nm以下の化合物を含有することを特徴とするシアン色素混合物、に関する。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明を詳細に説明する。本発明のシアン色素混合物は、銅フタロシアニンのクロロスルホン化物をスルホンアミド体にする際に、原料銅フタロシアニン又は原料銅フタロシアニンスルホン化合物1モルに対して、アミノ化剤を2.5モル以上の割合で反応させて得られる前記式(1)で表される化合物又はその塩の混合物を含むことを特徴とする。公知のシアン化合物(C. I. Direct Blue 86、C. I. Direct Blue 87、C. I. Acid Blue 9等)との混合物としても使用されうるが好ましくは本発明のシアン色素混合物を単一で用いた方が、自然暴露下及びオゾンガス下に放置しても変退色の少ないシアンインク組成物を提供することができる。

【0018】本発明の前記式(1)で表される化合物又は塩の混合物を含有するシアン色素混合物は、水溶性でシアン色の色素成分として主にインクジェット用インク組成物に使用される。

【0019】本発明の、シアン色素混合物は、例えば銅フタロシアニン(顔料)又は銅フタロシアニンスルホン化合物をクロロスルホン酸等でクロロスルホン化し、次いで原料銅フタロシアニン(顔料)又は銅フタロシアニンスルホン化合物1モルに対して2.5モル以上の割合のアミノ化剤と反応させることにより得られる。銅フタロシアニン(顔料)を原料とする場合、銅フタロシアニン(顔料)をスルホン化し、これをクロロスルホン体に変え、さらに所定量のアミノ化剤と反応させることによ

っても得られる。以下、これらの方法について詳細に述べる。

【0020】例えば銅フタロシアニン(顔料)をクロロスルホン酸中でクロロスルホン化する場合、クロロスルホン酸の使用量は銅フタロシアニン(顔料)に対し重量比で3~15倍量が好ましく、より好ましくは5~10倍量である。また、15倍量以上使用してもクロロスルホン化には特に問題とはならないが工業的に不利であり、3倍量以下では銅フタロシアニンが溶解不良となり攪拌不良または異常反応が発生するおそれがある。反応温度は通常80~140℃好ましくは120~140℃である。また反応時間は反応温度により変わるが通常30分~10時間、好ましくは1~6時間である。反応終了後、反応液を氷水中にあげ、濾過することにより銅フタロシアニンのクロロスルホン化物のウェットケーキが得られる。このようにして得られた銅フタロシアニンスルホン化合物のクロロスルホン基の置換数は1~4個であり、また置換位置も複数考えられることからクロロスルホン化されて得られる化合物は多種の化合物の混合物として存在する。

【0021】また、式(2)で示される銅フタロシアニンスルホン化合物をクロロスルホン酸等でクロロスルホン化する場合には、例えば一般的に銅フタロシアニンスルホン酸化合物として知られているC. I. Direct Blue 86又はC. I. Direct Blue 87を重量比で3~15倍量のクロロスルホン酸中、より好ましくは5~10倍量のクロロスルホン酸中で、反応温度は通常30~140℃好ましくは50~120℃で反応させ、クロロスルホン化物を得ることが出来る。反応時間は反応温度により変わるが通常30分~10時間、好ましくは1~6時間である。

【0022】次いでこうして得られた銅フタロシアニンスルホン化合物にアミノ化剤を用いて反応させ、前記式(1)で表される化合物を得る。反応させるアミノ化剤の量は原料化合物とのモル比で2.5モル以上である。反応に用いるアミノ化剤としては例えば、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム等のアンモニウム塩、好ましくは無機酸のアンモニウム塩、尿素、アンモニア水、アンモニアガス等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0023】またこうして得られた化合物は塩析又は塩析後、ろ過等により分離することが出来る。塩析は例えば中性~アルカリ性、好ましくはpH7~11程度の範囲で塩析を行うことにより、変退色を促進する副生成物を除去することができる。塩析の際の温度は特に限定はされないが、通常40~80℃、好ましくは50~70℃に加熱後、食塩等を加えて塩析するのが好ましい。また、分離した化合物は必要に応じて、脱塩等の方法により、精製して無機塩含有量を減らすことが出来る。脱塩を炭素数1~4の低級アルコール好ましくは炭素数1~

3のアルコール、更に好ましくはメタノール、エタノール又は2-プロパノールを用いて行う場合、脱塩と共に変退色を促進する副生成物も除去されることからより好ましいシアン色素混合物を得ることが出来る。アルコールでの脱塩の際は、使用するアルコールの沸点近くまで加熱後、冷却して脱塩するのが好ましい。

【0024】上記の方法で合成される化合物は、通常 SO_3M を有しない化合物(式(1)における $n=0$ の化合物)として、又は SO_3M を有する化合物と有しない化合物の混合物として得られる。 SO_3M を有する化合物の場合、遊離酸の形あるいはその塩の形で得られる。遊離酸とするには、例えば酸析すればよい。また、塩にするには、塩析するか、塩析によって所望の塩が得られないときには、例えば遊離酸にしたものに所望の有機又は無機の塩基を添加する通常の塩交換法を利用すればよい。

【0025】前記式(1)の化合物において、Mはプロトン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機アミンのオニウムイオンまたはアンモニウムイオンを示す。 m は1から4の整数であり、 $m+n$ は1から4の整数であり、 n は0から3の整数であり、 n は0でない方が好ましい。Mのアルカリ金属イオンにおけるアルカリ金属としては、例えばナトリウム、カリウム、リチウム等が挙げられる。アルカリ土類金属イオンにおけるアルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウム等が挙げられる。有機アミンとして、アルキルアミンとしては、例えばメチルアミン、エチルアミン等の炭素数1~4の低級アルキルアミンが挙げられる。アルカノールアミンとしては、例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のモノ、ジ又はトリ(炭素数1~4の低級アルカノール)アミンが挙げられる。好ましいMとしては、例えばプロトン、アンモニウムイオンやナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン等のアルカリ金属イオン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のアルカノールアミン好ましくはモノ、ジ又はトリ(炭素数1~4の低級アルカノール)アミンのオニウムイオン等が挙げられる。しかしイオンの形は上記に述べたものに限定されるものではない。

【0026】尚、銅フタロシアニクロロスルホン化合物を得るに当たり、まず、銅フタロシアニンを発煙硫酸中で加熱しながら反応させスルホン酸基を導入し、式

(2)で表される銅フタロシアニンスルホン酸化合物とし、次いでスルホン酸基に塩素化剤、例えば塩化チオニル、オキシ塩化リン、五塩化リン、クロロスルホン酸等を反応させ、クロロスルホン基に置換させる方法も採用しうる。

【0027】本発明の水性インク組成物は本発明のシアン色素混合物(色素成分)を用い、水を媒体として調製されるが、この水性インク組成物をインクジェット記録用プリンタで使用する場合、色素成分に含まれる金属陽イオンの塩化物、硫酸塩等の無機物の含有量は少ないものを用いるのが好ましく、その含有量の目安は、シアン色素混合物中で塩化ナトリウムと硫酸ナトリウムの総含量として5重量%以下、好ましくは3重量%以下、更に好ましくは1重量%以下であり、インク組成物中に1重量%以下である。無機物の少ない本発明の色素成分を製造するには、例えば逆浸透膜による通常の方法又は本発明の色素成分の乾燥品あるいはウェットケーキをメタノール及び水の混合溶媒中で攪拌し、濾過、乾燥する等の方法で脱塩処理すればよい。

【0028】無機物の除去は逆浸透膜による方法より、色素成分の乾燥品あるいはウェットケーキをアルコールを用いた脱塩、具体的には水と混和性のある炭素数1~4の低級アルコール、好ましくは炭素数1~3のアルコール、具体的には例えばメタノール、エタノール又は2-プロパノール及び水の混合溶媒中で攪拌し、濾過、乾燥する等の方法のほうが有利である。その理由として変色及び退色に悪影響を及ぼす分光光度計の吸収カーブにおいて640nmから670nmに吸収ピークをもつ化合物がアルコール及び水の混合溶媒中にとけ込み、濾過によって640nmから670nmに吸収ピークを有する副生成物を取り除くことができるという精製効果もあるためである。

【0029】上記のようにして得られた本発明のシアン色素混合物は、水中で濃度を0.01g/lに調整したときの分光光度計の吸収カーブにおいて590nmから630nmの間に λ_{max} があり、640nmから670nmの間にはピークを実質的に持たない色素混合物であることを特徴とする。

【0030】また、本発明のシアン色素混合物は、N、N-ジメチルホルムアミド中で、吸光度を1から2Absに調整したときの分光光度計の吸収カーブにおいて615nmから640nmの範囲と655nmから680nmの範囲に吸収ピークを有する化合物を含有する。更に615nmから640nmの吸収ピークの波長をCとし、655nmから680nmの吸収ピークの波長をDとしたときD-C(以後 $\Delta\lambda$ と表記)の値が50nm以下、好ましくは48nm以下になるシアン化合物を含有する。

【0031】更に、本発明のシアン色素混合物は、フォトダイオードアレイ検出器を有する高速液体クロマトグラフィー(展開溶媒:アセトニトリル/磷酸二水素アンモニウム水溶液)で測定した場合、640nmから670nmに λ_{max} を有する成分の面積百分率の総計が検出波長254nmで全体の50%以下、好ましくは20%以下である色素混合物であって、590nmから63

0 nmの吸収ピークの吸光度をAとし、640 nmから670 nmの吸収ピークの吸光度をBとしたとき、検出されたすべての成分の吸光度の和をそれぞれ ΣA 、 ΣB で表したとき、 $\Sigma B / \Sigma A$ の値が1以下である。好ましくは B / A の値が1以下のみの成分をもつシアン化合物でシアン色素混合物が構成されている。

【0032】本発明の水性インク組成物は水を媒体として調製される。本発明のインク組成物中に前記式(1)の化合物の混合物は、好ましくは0.1~20重量%、より好ましくは0.1~10重量%、更に好ましくは0.5~7重量%含有される。本発明の水性インク組成物にはさらに水溶性有機溶剤やインク調製剤を含有していても良い。水溶性有機溶剤の含有量は0~30重量%好ましくは10~30重量%用い、インク調製剤は0~5重量%好ましくは0~2重量%用いるのが良い。

【0033】また近年印刷物の解像度をあげる目的のためインクジェットプリンタでは、シアンインクは高濃度のインクと低濃度のインクの2種類が設定されている。

本発明のインク組成物中に前記式(1)の化合物の混合物は、高濃度のインクでは好ましくは2.5~7重量%より好ましくは2.5~5重量%含有される。また低濃度のインクでは好ましくは0.5~2.5重量%より好ましくは0.5~1.5重量%含有される。

【0034】本発明のインク組成物は、蒸留水及びイオン交換水等の不純物を除去した水に、式(1)の化合物の混合物及び必要により下記水溶性(又は溶解性を示す)有機溶剤、インク調製剤等を添加混合することにより調製される。また、水と下記水溶性有機溶剤、インク調製剤等との混合物に式(1)の化合物の混合物を添加、溶解してもよい。また必要ならインク組成物を得た後で濾過を行い、夾雑物を除去してもよい。

【0035】使用し得る水溶性有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール等のC1~C4アルカノール、N、N-ジメチルホルムアミド又はN、N-ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド、好ましくは、N、N-ジ(C1~C4)アルキル(C1~C3)脂肪族カルボン酸アミド、 ϵ -カプロラクタム、N-メチルピロリジン-2-オン等のラクタム類、尿素、1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-オン又は1,3-ジメチルヘキサヒドロピリミド-2-オン等の環式尿素、アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシペンタン-4-オン等のケトン又はケトアルコール、好ましくはヒドロキシ基で置換されていてもよい(C1~C4)アルキル(C1~C4)アルキルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の5~6員環の環状エーテル、エチレングリコール、1,2-又は1,3-プロピレングリコール、1,2-又は1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコー

ル、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、チオジグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のC2~C6アルキレン単位を有するモノ、オリゴ又はポリアルキレングリコール又はチオグリコール、グリセリン、ヘキサ-1,2,6-トリオール等のポリオール(トリオール)、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールのモノC1~C4アルキルエーテル、 γ -ブチロラクトン又はジメチルスルホキシド等があげられる。これらの水溶性有機溶剤は2種以上併用しても良い。

【0036】有利な水溶性有機溶剤としては、N-メチルピロリジン-2-オン、尿素、グリセリン、C2~C6アルキレン単位を有するモノ、ジ又はトリアルキレングリコール、好ましくはモノ、ジ又はトリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、特に、N-メチルピロリジン-2-オン、尿素、グリセリン、ジエチレングリコール、ジメチルスルホキシドの使用が好ましい。

【0037】インク調製剤としては、例えば防腐防霉剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性高分子化合物、染料溶解剤、界面活性剤などがあげられる。

【0038】防腐防霉剤としては、例えばデヒドロ酢酸ソーダ、ソルビン酸ソーダ、2-ピロリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム等があげられる。

【0039】本発明のインク組成物のpHは6~11程度が好ましい。pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさずに、インクのpHを6~11の範囲に制御できるものであれば任意の物質を使用することができる。使用しうるpH調整剤の例としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属元素の水酸化物、水酸化アンモニウム、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などが挙げられる。

【0040】キレート試薬としては、例えばエチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウムなどがあげられる。防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグルコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライトなどがあげられる。水溶性高分子

化合物としては、例えばポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリアミン、ポリイミン等があげられる。水溶性紫外線吸収剤としては、例えばスルホン化したベンゾフェノン、スルホン化したベンゾトリアゾール等があげられる。染料溶解剤としては、例えば ϵ -カプロラクタム、エチレンカーボネート、尿素等があげられる。界面活性剤としては、例えばアニオン系、カチオン系、ノニオン系等の公知の界面活性剤があげられる。

【0041】本発明のインクジェット記録方法における被記録材としては、例えば紙、フィルム等の情報伝達用シート、繊維及び皮革等が挙げられる。情報伝達用シートについては、表面処理されたもの、具体的にはこれらの基材にインク受容層を設けたものが好ましい。インク受容層は、シリカ、アルミナやセラミックス等のインク中の色素を吸着し得る無機微粒子をポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン等の親水性ポリマーと共に上記基材表面に塗工することにより設けられる。このようなインク受容層を設けたものは通常インクジェット専用紙（フィルム）や光沢紙（フィルム）と呼ばれ、例えばピクトリコ（旭硝子社製）、カラーBJペーパー、カラーBJフォトフィルムシート、プロフェッショナルフォトペーパー、フォト光沢フィルム（いずれもキャノン社製）、カラーイメージジェット用紙（シャープ社製）、スーパーファイン専用光沢フィルム、PM写真用紙（いずれもセイコーエプソン社製）、ピクタファイン（日立マクセル社製）等の商品名で市販されている。

【0042】本発明の水性インク組成物は水への溶解性が高く貯蔵中沈殿が生じない。また本発明の水性インク組成物をインクジェットプリンタにおいて使用する場合、噴射ノズルの目詰まりを生ずることがなく、比較的長い時間（一定の再循環下における使用または断続的に中間的遮断下での使用）においても本発明の水性インク組成物は物理的性質の変化を生じない。

【0043】本発明の容器は上記の水性シアンインク組成物を含有する。また、本発明のインクジェットプリンタは、この水性シアンインク組成物を含有する本発明の容器がインクタンク部分にセットされたものである。

【0044】本発明の水性インク組成物は、鮮明で、JNC（社団法人 日本印刷産業機械工業）の標準シアン色に近似した理想に近いシアン色であり、他のマゼンタ、イエローのインクと共に用いる事で、広い可視領域の色調を出し得る事ができる。また、光沢紙に印刷後の自然暴露下及びオゾンガス下の放置で変退色の少ないシアンインク組成物を得ることができる。

【0045】

【実施例】以下に本発明を更に実施例により具体的に説明する。尚、本文中「部」及び「%」とあるのは、特別の記載のない限り重量基準である。

【0046】実施例1

(1) クロロスルホン酸46.0部中に攪拌しながら7

0℃以下で銅フタロシアニン（顔料）5.76部を徐々に仕込み、140℃にて4時間反応を行った。反応後、冷却し得られた反応液を氷水200部中に注加し残存するクロロスルホン酸を分解させた。析出している結晶を濾過し、氷水67部で洗浄し、ウェットケーキ44.7部を得た。

【0047】(2) 氷水130部中に、(1)で得られたウェットケーキ44.7部（0.01mol分）を添加し、5～10℃で30分攪拌した。5～10℃を保持したままで、塩化アンモニウム1.47部（銅フタロシアニン（顔料）0.01molに対して0.0275mol分）を添加し、10%苛性ソーダ溶液でpH10～10.5に調整した。3時間このままの条件で反応し、さらにpH10～10.5を保持しながら、25℃で1時間、60℃で1時間反応を行った。反応液を濾過し、水不溶性の不純物等を濾別し、ろ液（反応液）360部を得た。このろ液（反応液）を60℃、10%塩酸でpH7.0に調整し食塩72部を徐々に加えた。30分攪拌した後、析出した結晶を濾別し、ウェットケーキ44.1部を得た。

【0048】(3) メタノール200部中に攪拌しながら、(2)のウェットケーキ44.1部を添加し60～65℃にて、1時間攪拌した。冷却後、結晶を濾別しメタノール50部で洗浄し、ウェットケーキ29.4部を得た。再度ウェットケーキをメタノール150部に添加し、得られたウェットケーキ（20.5部）を乾燥し、本発明のシアン色素混合物7.3部（NaCl=2.6%、Na₂SO₄=0.1%）を得た。

【0049】実施例2

実施例1と同様にして140℃でクロロスルホン化を行い、ウェットケーキ43.7部を得た。これと塩化アンモニウム1.77部（銅フタロシアニン（顔料）0.01molに対して0.033mol分）を実施例1と同様に反応し、同じく同様な精製を行い、本発明のシアン色素混合物7.1部（NaCl=2.0%、Na₂SO₄=0.1%）を得た。

【0050】実施例3

実施例1と同様にして130℃でクロロスルホン化を行い、ウェットケーキ45.0部を得た。これと塩化アンモニウム1.47部（銅フタロシアニン（顔料）0.01molに対して0.0275mol分）を実施例1と同様に反応し、同じく同様な精製を行い、本発明のシアン色素混合物7.0部（NaCl=1.3%、Na₂SO₄=0.1%）を得た。

【0051】実施例4

(1) クロロスルホン酸68.8部中に攪拌しながら70℃以下で銅フタロシアニン（顔料）8.6部を徐々に仕込み、140℃にて4時間反応を行った。反応後、冷却し、得られた反応液を氷水300部中に注加しクロロスルホン酸を分解させた。析出している結晶を濾過し、

氷水100部で洗浄し、ウェットケーキ62.9部を得た。

(2) 氷水100部中に、(1)で得られたウェットケーキ31.5部(0.0075mol分)を添加し、5~10℃で30分攪拌した。5~10℃を保持したまま、28%アンモニア水44.9部(銅フタロシアニン(顔料)0.01molに対して0.986mol分)を徐々に添加し、pHを10.0~10.5に保ち、3時間反応を行った。次いで、pH10~10.5を保持したまま、25℃で1時間、60℃で1時間反応を行った。反応液を濾過し、水不溶性の不純物等を濾別し、ろ液(反応液)270部を得た。このろ液(反応液)を60℃、10%塩酸でpH7.0に調整し、食塩54部を徐々に加えた。30分攪拌した後、析出した結晶を濾別し、ウェットケーキ36.8部を得た。再度、ウェットケーキ36.8部を水に溶解させ、全量を200mlに調整し、塩析を行った。60℃に加熱し、食塩40部を徐々に添加し、析出した結晶を濾別し、ウェットケーキ39.1部を得た。

(3) メタノール156部中に攪拌しながら、(2)のウェットケーキ39.1部を添加し、60~65℃にて、1時間攪拌した。冷却後、結晶を濾別し、メタノール50部で洗浄し、ウェットケーキ22.4部を得た。再度、ウェットケーキをメタノール110部に添加し、60~65℃にて1時間攪拌した。冷却後、結晶を濾過し、メタノール50部で洗浄し、得られたウェットケーキ(14.8部)を乾燥し、本発明のシアン色素混合物5.5部(NaCl=0.8%、Na₂SO₄=0.1%)を得た。

【0052】実施例5

(1) クロロスルホン酸68.8部中に攪拌しながら70℃以下で銅フタロシアニン(顔料)8.6部を徐々に仕込み、140℃にて4時間反応を行った。反応後、冷却し、得られた反応液を氷水300部中に注加しクロロスルホン酸を分解させた。析出している結晶を濾過し、漏斗にウェットケーキを入れたままの状態25℃、5時間放置した。ウェットケーキ63.7部を得た。

(2) 氷水75部中に、(1)で得られたウェットケーキ31.8部(0.0075mol分)を添加し、5~10℃で30分攪拌した。5~10℃を保持したまま、28%アンモニア水50.1部(銅フタロシアニン(顔料)0.01molに対して1.100mol分)を徐々に添加し、pHを10.0~10.5に保ち、3時間反応を行った。次いで、pH10~10.5を保持したまま、25℃で1時間、60℃で1時間反応を行った。反応液を濾過し、水不溶性の不純物等を濾別し、ろ液(反応液)250部を得た。このろ液(反応液)を60℃、10%塩酸でpH7.0に調整し、食塩50部を徐々に加えた。30分攪拌した後、析出した結晶を濾別し、ウェットケーキを得た。再度、得られたウェット

ケーキを水に溶解させ、全量を200mlに調整し、60℃に加熱し、食塩40部を徐々に添加し、塩析を行った。析出した結晶を濾別し、ウェットケーキ26.8部を得た。

(3) メタノール134部中に攪拌しながら、(2)のウェットケーキ26.8部を添加し、60~65℃にて、1時間攪拌した。冷却後、結晶を濾別し、メタノール50部で洗浄し、ウェットケーキ18.7部を得た。再度、ウェットケーキをメタノール67部に添加し、60~65℃にて1時間攪拌した。冷却後、結晶を濾過し、メタノール50部で洗浄し、得られたウェットケーキ(6.9部)を乾燥し、本発明のシアン色素混合物5.4部(NaCl=0.2%、Na₂SO₄=0.1%)を得た。

【0053】実施例6

(1) 氷水75部中に、実施例5-(1)で得られたウェットケーキ31.8部(0.0075mol分)を添加し、5~10℃で30分攪拌した。これに塩化アンモニウム4.0部(銅フタロシアニン(顔料)0.01molに対して0.100mol分)を加え、5~10℃を保持したまま、10%苛性ソーダ水溶液を添加し、pHを10.0~10.5に保ち、3時間反応を行った。次いで、pH10~10.5を保持したまま、25℃で1時間、60℃で1時間反応を行った。反応液を濾過し、水不溶性の不純物等を濾別し、ろ液(反応液)250部を得た。このろ液(反応液)を60℃、10%塩酸でpH7.0に調整し、食塩50部を徐々に加えた。30分攪拌した後、析出した結晶を濾別し、ウェットケーキを得た。得られたウェットケーキを再度、水に溶解させた。この時液量を250mlに調整した。60℃に加熱し、食塩50部を徐々に添加した。30分攪拌した後、析出した結晶を濾別し、ウェットケーキ27.3部を得た。

(2) メタノール137部中に攪拌しながら、(1)のウェットケーキ27.3部を添加し、60~65℃にて、1時間攪拌した。冷却後、結晶をろ別し、メタノール50部で洗浄し、ウェットケーキ15.7部を得た。再度、ウェットケーキをメタノール65部に添加し、60~65℃にて1時間攪拌した。冷却後、結晶を濾過し、メタノール50部で洗浄し、得られたウェットケーキ(8.3部)を乾燥し、本発明のシアン色素混合物5.2部(NaCl=0.1%、Na₂SO₄=0.1%)を得た。

【0054】実施例7

(1) クロロスルホン酸207.4部中に攪拌しながら70℃以下で銅フタロシアニン(顔料)25.9部を徐々に仕込み、140℃にて4時間反応を行った。反応後、冷却し得られた反応液を氷水500部中に注加しクロロスルホン酸を分解させた。析出している結晶を濾過し、漏斗にウェットケーキを入れたままの状態25

℃、5時間放置した。ウェットケーキ198.4部を得た。

(2) 氷水300部中に、(1)で得られたウェットケーキ198.4部(0.045mol分)を添加し、5~10℃で30分攪拌した。これに塩化アンモニウム24.1部(銅フタロシアニン(顔料)0.01molに対して0.100mol分)を加え、5~10℃を保持したままで、10%苛性ソーダ水溶液を添加し、pHを10.0~10.5に保ち、3時間反応を行った。次いで、pH10~10.5を保持したままで、25℃で1時間、60℃で1時間反応を行った。反応液を濾過し、水不溶性の不純物等を濾別し、ろ液(反応液)1058部を得た。

(3) このろ液(反応液)176部を60℃、pH10.0に調整し、食塩36部を徐々に加えた。30分攪拌した後、析出した結晶を濾過し、20%食塩水50部で洗浄し、ウェットケーキ25.5部を得た。得られたウェットケーキを再度、水に溶解させた。この時液量を180ml、pHを10.0に調整した。60℃に加熱し、食塩36部を徐々に添加した。30分攪拌した後、析出した結晶を濾過し、20%食塩水で洗浄し、ウェットケーキ20.0部を得た。

(4) イオン交換水100部に得られたウェットケーキ20.0部を溶解させ、pHを7.0に調整した。RO膜処理装置(ミリポア社製)で脱塩を行ない、4.4%水溶液103.8部を得た。この水溶液103.8部を60℃のオーブンで乾燥させることにより、本発明のシアン色素混合物4.6部(NaCl=1.6%、Na₂SO₄=0.1%)を得た。

【0055】実施例8

(1) 実施例7-(2)の反応混合物176部を60℃、10%塩酸でpH7.0に調整し、食塩36部を徐々に加えた。30分攪拌した後、析出した結晶を濾過し、20%食塩水50部で洗浄し、ウェットケーキ28.9部を得た。得られたウェットケーキを再度、水に溶解させた。この時液量を180ml、pHを7.0に調整した。60℃に加熱し、食塩36部を徐々に添加した。30分攪拌した後、析出した結晶を濾過し、20%食塩水で洗浄し、ウェットケーキ25.3部を得た。

(2) イオン交換水100部に得られたウェットケーキ25.3部を溶解させ、pHを7.0に調整した。RO膜処理装置(ミリポア社製)で脱塩を行ない、4.3%水溶液116.0部を得た。この水溶液116.0部を60℃のオーブンで乾燥させることにより、本発明のシアン色素混合物5.0部(NaCl=1.2%、Na₂SO₄=0.1%)を得た。

【0056】実施例9

(1) 実施例7-(2)のろ液(反応液)352部を60℃、10%塩酸でpH2.0に調整し、食塩72部を徐々に加えた。30分攪拌した後、析出した結晶を濾過

し、20%食塩水100部で洗浄し、ウェットケーキ106.0部を得た。得られたウェットケーキを再度、水に溶解させた。この時液量を360ml、pHを2.0に調整した。60℃に加熱し、食塩72部を徐々に添加した。30分攪拌した後、析出した結晶を濾過し、20%食塩水で洗浄し、ウェットケーキ89.0部を得た。

(2) イオン交換水100部に得られたウェットケーキ44.5部を溶解させ、pHを7.0に調整した。RO膜処理装置(ミリポア社製)で脱塩を行ない、4.4%水溶液111.3部を得た。この水溶液111.3部を60℃のオーブンで乾燥させることにより、本発明のシアン色素混合物4.9部(NaCl=0.6%、Na₂SO₄=0.1%)を得た。

【0057】実施例10

(1) 実施例9-(1)のウェットケーキ44.5部をメタノール180部に添加し、60~65℃にて、1時間攪拌した。冷却後、結晶を濾別し、メタノール50部で洗浄し、ウェットケーキ30.0部を得た。再度、得られたウェットケーキをメタノール150部に添加し、60~65℃にて1時間攪拌した。冷却後、結晶を濾過し、メタノール50部で洗浄し、得られたウェットケーキ(19.8部)を乾燥し、本発明のシアン色素混合物6.1部(NaCl=0.5%、Na₂SO₄=0.1%)を得た。

【0058】実施例11

(1) クロロスルホン酸500部中に攪拌しながら70℃以下で銅フタロシアニン(顔料)62.5部を徐々に仕込み、140℃にて4時間反応を行った。反応後、冷却し得られた反応液を氷水2500部中に注加しクロロスルホン酸を分解させた。析出している結晶を濾過し、ウェットケーキ617.3部を得た。

(2) 氷水700部中に、(1)で得られたウェットケーキ617.3部(0.11mol分)を添加し、5~10℃で30分攪拌した。5~10℃を保持したままで、28%アンモニア水54.8部(銅フタロシアニン(顔料)0.01molに対して0.821mol分)を徐々に添加し、pHを10.0~10.5に保ち、3時間反応を行った。次いで、pH10~10.5を保持したままで、25℃で1時間、60℃で1時間反応を行った。反応液を濾過し、水不溶性の不純物等を濾別し、ろ液(反応液)1800部を得た。このろ液(反応液)を60℃に加熱し、48%苛性ソーダでpH10.0に調整し、食塩400部を徐々に加えた。30分攪拌した後、析出した結晶を濾別し、ウェットケーキ421.4部を得た。

(3) イオン交換水1600部に得られたウェットケーキ421.4部を溶解させ、RO膜処理装置(帝人社製)で脱塩を行ない、10%水溶液736.4部を得た。この水溶液736.4部を60℃のオーブンで乾燥させることにより、本発明のシアン色素混合物73.6

部 ($\text{NaCl}=0.5\%$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4=0.1\%$)を得た。

【0059】比較例3

実施例1と同様にして140℃でクロロスルホン化を行い、ウェットケーキ42.8部を得た。これと塩化アンモニウム1.18部(銅フタロシアニン(顔料)0.01molに対して0.022mol分)を実施例1と同様に反応し、同じく同様な精製を行い、比較用のシアン色素混合物7.1部($\text{NaCl}=2.0\%$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4=0.1\%$)を得た。

【0060】比較例4

実施例1と同様にして130℃でクロロスルホン化を行い、ウェットケーキ46.0部を得た。これと塩化アンモニウム1.18部(銅フタロシアニン(顔料)0.01molに対して0.022mol分)を実施例1と同様に反応し、同じく同様な精製を行い、比較用のシアン色素混合物7.2部($\text{NaCl}=2.0\%$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4=0.1\%$)を得た。

【0061】比較例5

実施例1と同様にして120℃でクロロスルホン化を行い、ウェットケーキ44.0部を得た。これと塩化アンモニウム0.88部(銅フタロシアニン(顔料)0.01molに対して0.0165mol分)を実施例1と同様に反応し、同じく同様な精製を行い、比較用のシアン色素混合物7.2部($\text{NaCl}=2.5\%$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4=0.1\%$)を得た。

【0062】実施例7から10は化合物の精製方法をいろいろ変えて合成したものである。これらの精製法で得られたろ液、即ちpH2、7及び10で塩析し、本発明のシアン色素混合物をろ過分離後のろ液及びメタノールを用いて脱塩し、本発明のシアン色素混合物の結晶をろ過分離した後のろ液の分光光度計の吸収カーブ(水中)を図1(実施例7のpH10の塩析ろ液)、図2(実施例8のpH7の塩析ろ液)、図3(実施例9のpH2の塩析ろ液)、図4(実施例10のメタノールろ液)に示す。このろ液の分光光度計の吸収カーブ(水中)には、変退色に悪影響を与えと考えられる副生成物の640nmから670nmの吸収ピークが存在する。(図1；実施例7のpH10の塩析ろ液、図2；実施例8のpH7の塩析ろ液、図4；実施例10のメタノールろ液)。このことから、中性～アルカリ性の水溶液(好ましくはpH7～11、例えば上記pH7又はpH10)での塩析又はメタノールを用いた脱塩により、変退色に悪影響を及ぼすと考えられる640nmから670nmに吸収ピークを有する副生成物を除去することができる。わかる。

【0063】実施例4で得られた本発明のシアン色素混合物及びProject Cyan1(比較例1)をそれぞれ水中濃度0.01g/lに調整したときの分光光度計の吸収カーブを図5に示す。

【0064】図5から明らかなように、実施例4で得られたものは590nmから630nmの間に λ_{max} があり、640nmから670nmの間にはピークを持たない。一方、Project Cyan1(比較例1)は640nmから670nmの間にピークを有している。即ち、本発明のシアン色素混合物は水中での分光光度計の吸収カーブで590nmから630nmの間に λ_{max} があり、640nmから670nmの間にはピークを持たない色素混合物であることを特徴とする。

10 【0065】次に、実施例1、4、11で得られた本発明のシアン色素混合物のN、N-ジメチルホルムアミド中の分光光度計の吸収カーブ(N、N-ジメチルホルムアミド中で、吸光度を1から2Absに調整したときのもの)を図6に示す。一方比較例1としてProject Cyan1(比較例1)の同条件での分光光度計の吸収カーブを図7に示す。

【0066】図6及び図7を比較すると、実施例1、4、11の化合物は615nm～640nmと655nm～680nmにふたつの吸収ピークが確認されるが、比較例1のProject Cyan1(比較例1)は615nm～640nmの吸収は非常に小さく、655nm～680nmに大きな吸収を示している。

【0067】更に、実施例1、4、7で得られた本発明のシアン色素混合物及びProject Cyan1(比較例1)の高速液体クロマトグラフィーの測定データを図8(実施例1)、図9(実施例4)、図10(実施例7)、図11(Project Cyan1(比較例1))に示す。

30 【0068】上記高速液体クロマトグラフィーでの測定はフォトダイオードアレイ検出器を有するヒューレットパッカード社製1100シリーズを使用し、溶媒にアセトニトリル/磷酸二水素アンモニウム水溶液を用い、グラジェント条件で検出波長200～900nmにて測定した。

【0069】実施例1、4、7で得られたものは640nmから670nmに λ_{max} を有する成分の面積百分率の総計が検出波長254nmで全体の20%以下であって、590nmから630nmの吸収ピークの吸光度をAとし、640nmから670nmの吸収ピークの吸光度をBとしたとき、検出されたすべての成分の吸光度の和をそれぞれ ΣA 、 ΣB で表したとき、 $\Sigma B/\Sigma A$ の値が1以下であり、更に実施例1、4はB/Aの値が1以下のみの成分で構成されている。一方Project Cyan1(比較例1)は640nmから670nmに λ_{max} を有する成分の面積百分率の総計が50%以上であり、 $\Sigma B/\Sigma A$ の値も1以上である。

【0070】(A) インクの調製

下記表1に記載の各成分を混合溶解し、0.45μmのメンブランフィルター(アドバンテック社製)でろ過することによりインクジェット用水性インク組成物を得

た。尚、水はイオン交換水を使用した。又、インク組成物のpHがpH=7~10、総量が100部になるよう*

上記各実施例で得られた色素混合物
(脱塩処理した物を使用)
水+水酸化アンモニウム
グリセリン
尿素
N-メチル-2-ピロリドン
IPA
ブチルカルビトール
計

【0072】比較例のシアンインクは各実施例で得られたシアン色素混合物を含有するシアンインク組成物と光学濃度が合うように調整した。比較例としては、Project Cyan 1(比較例1、アビシア社製)とC. I. Direct Blue 86(比較例2、日本化薬社製)を用いた。またカラー印刷時のイエローインク、マゼンタインク、ブラックインクはキャノンインクジェットプリンターBJ F850用の純正インクを用いた。

【0073】(B)インクジェットプリント
インクジェットプリンタ(商品名 NEC社PICTY 80L)又はインクジェットプリンタ(商品名 キャノン社製BJ F850)を用いて、無機物及び/又はポリマーで表面処理された市販の各2種の光沢紙、光沢紙A(PM写真用紙 KA420PSK(セイコーエプソン社製))光沢紙B(プロフェッショナルフォトペーパー PR-101(キャノン社製))、同じく2種の光沢フィルム、光沢フィルムA(フォト光沢フィルム HG-201(キャノン社製))、光沢フィルムB(専用光沢フィルム MJ A4 SP6(セイコーエプソン社製))の計4種の被記録材料にインクジェット記録を行った。本発明の水性シアンインク組成物及び比較例のシアンインク組成物による記録画像は色相、鮮明性、自然暴露下放置後の色相変化(ΔE)、オゾンガス下放置後の色相変化(ΔE)について評価を行った。

【0074】(C)記録画像の評価

① 色相評価

記録画像の色相、鮮明性:記録紙をGRETAG SP※

表2

自然暴露下放置7日間の試験結果(ΔE)(光沢フィルムA)		クロロスルホン化反応温度	
NH4Clの量		140℃	130℃
1.65当量			11.00(比較例5)
2.2当量	9.90(比較例3)	9.89(比較例4)	
2.75当量	9.04(実施例1)	8.62(実施例3)	
3.3当量	8.80(実施例2)		

【0077】

表3

自然暴露下放置7日間の試験結果(ΔE)(光沢フィルムB)

*に水、水酸化アンモニウムを加えた。

【0071】表1

0.5-7.0部
74.0-80.5部
5.0部
5.0部
4.0部
3.0部
2.0部
100.0部

※M50(商品名:GRETAG社製)を用いて測色し、L*、a*、b*値を算出した。色相はJNC(社団法人日本印刷産業機械工業)のJAPAN Colorの標準シアンのカラーサンプルと比較した。鮮明性は $C^* = ((a^*)^2 + (b^*)^2)^{1/2}$ で計算されるC*値で評価した。

②自然暴露下放置後の色相変化(ΔE)

直射日光があたらない風通しの良好な日陰下に4~9月の時期に7日間又は10日間印刷サンプルを放置した。試験終了後上記の測色システムを用いて試験前後の色差を測定した。またカラー印刷物については目視によって○(色相の変化が小さい)、△(色相の変化が大きい)×(色差の変化が非常に大きい)で評価を行った。

③オゾンガス下放置後の色相変化(ΔE)

オゾンウェザーメーターを用いてオゾン濃度4ppm、温度40℃で印刷サンプルを5時間放置した。試験終了後上記の測色システムを用いて試験前後の色差を測定した。またカラー印刷物については目視によって○(色相の変化が小さい)、△(色相の変化が大きい)×(色差の変化が非常に大きい)で評価を行った。

【0075】まず、実施例1から3で合成されたシアン色素混合物及び比較例3、4、5で合成された比較用シアン色素を前記表1に示されるような組成で、それぞれ染料濃度3%のインクに調製し、PICTY80Lで印刷を行ったときの自然暴露下放置試験の試験結果を表2、3に示す。

【0076】

25 NH ₄ Clの量	クロロスルホン化反応温度		
	140℃	130℃	120℃
1.65当量			12.97(比較例5)
2.2当量	10.03(比較例3)	10.31(比較例4)	
2.75当量	9.63(実施例1)	9.13(実施例3)	
3.3当量	7.47(実施例2)		

【0078】表2、3の結果から明らかにアミノ化剤である塩化アンモニウムの量を原料銅フタロシアン(顔料)1モルに対して2.5モル以上の割合で反応させ、スルホンアミド化率を高めた本願発明の色素混合物を使用した場合、色相の変退色は2種類の被記録材料でΔEが10以下と少なく、良好な結果が得られる。

【0079】次に実施例1、4～11で得られた本発明のシアン色素混合物を用いた本発明のシアンインク組成物及び比較用インク組成物(比較例)での記録画像につ

*いて、前記①、②、③の方法に準じて、色相及び鮮明性の評価(色相評価)、自然暴露下放置後の色相変化(ΔE)、オゾンガス下放置後の色相変化(ΔE)を評価又は測定した結果を表4に示す。尚、インク中の染料濃度は0.8%で調整し、P I C T Y 8 0 Lで印刷を行った。また、比較例のインク組成物はP r o j e t C y a n 1(比較例1)を用いて、本発明のインク組成物と同様に調製して使用した。た。

【0080】

表4

	色相			鮮明性 (C*)	自然暴露 下放置 判定値(ΔE)	オゾンガス 下放置 判定値(ΔE)
	L*	a*	b*			
実施例1						
光沢紙A	67.3	-42.8	-41.8	59.8	10.4	8.0
光沢フィルムB	67.3	-41.9	-45.7	62.0	14.5	9.8
実施例4						
光沢紙A	66.4	-39.7	-45.7	60.5	6.7	4.9
光沢フィルムB	66.9	-39.6	-47.1	61.5	9.5	7.7
実施例5						
光沢紙A	67.7	-39.3	-44.2	59.1	8.6	7.1
光沢フィルムB	68.4	-39.2	-45.2	59.8	10.4	7.4
実施例6						
光沢紙A	68.5	-39.9	-41.4	57.5	8.6	7.5
光沢フィルムB	68.7	-39.5	-44.7	59.7	13.2	8.3
実施例7						
光沢紙A	68.0	-39.5	-42.1	57.7	8.6	7.1
光沢フィルムB	68.1	-39.7	-45.0	60.0	12.5	8.0
実施例8						
光沢紙A	69.3	-39.4	-40.9	56.8	9.1	7.5
光沢フィルムB	68.9	-39.6	-44.3	59.4	14.8	8.8
実施例9						
光沢紙A	68.6	-40.4	-41.1	60.4	9.3	8.0
光沢フィルムB	68.2	-40.3	-44.9	60.3	15.4	9.1
実施例10						
光沢紙A	69.3	-39.8	-40.7	56.9	8.6	7.0
光沢フィルムB	69.2	-39.8	-44.0	59.3	13.6	8.0
実施例11						
光沢紙A	68.0	-39.3	-44.2	59.1	—	3.1
光沢フィルムB	67.5	-39.1	-45.6	60.1	—	5.7
比較例1						
光沢紙A	68.4	-44.3	-37.6	58.1	16.8	15.3
光沢フィルムB	68.5	-42.0	-44.1	60.9	22.5	20.0

【0081】表4の結果から本願発明の各実施例の化合物を用いた場合に、自然暴露下に放置後の変退色性(Δ

E) 及びオゾンガス下に放置後の変退色性 (ΔE) が少なく、良好な結果であることがわかる。これは一般的にインクジェット用シアンインクに用いられている Project Cyan 1 (比較例1) と比べてかなり向上している。また実施例7のものをを用いた場合が実施例9のものをを用いた場合と比較して変退色が少なく、良好な結果であることから中性～アルカリ性、好ましくは pH 7 から 11 の塩析によって変退色に悪影響を及ぼす化合物が取り除かれていることがわかる。同様に実施例10のものをを用いた場合と実施例9のものをを用いた場合を比較したとき、メタノールを用いて脱塩を行ったほうが変退色が小さく、良好な結果である。このことからメタノールのようなアルコール、好ましくは低級アルコール、例えば炭素数1乃至3のアルコールによっても退色に悪影響を及ぼす化合物が取り除かれていると考えられる。それを裏付ける為、実施例7の塩析濾液を、pH 2 で酸析し、塩析ろ液中に残存していたシアン色素混合物を取り出し、得られたシアン色素混合物につき、上記オゾンガス下放置試験を行ったところ、光沢紙Aで ΔE は11.7、*

表5

D-C ($\Delta \lambda$) 値					
実施例1	46.5	実施例4	44.4	実施例5	43.8
実施例6	44.9	実施例7	44.2	実施例8	45.2
実施例9	45.1	実施例10	44.9	実施例11	42.2

【0084】表5で得られた $\Delta \lambda$ とオゾンガス下に放置後の変退色性 (ΔE) の相関性をみるため、該 $\Delta \lambda$ と光沢フィルムBを用いたときの外変退色性 (ΔE) データの相関性を図12に示す。

【0085】 $\Delta \lambda$ と ΔE をそれぞれ横軸、縦軸にしたところ、実施例1及び実施例4から実施例11で得られたシアン色素混合物の化合物は $\Delta \lambda$ と ΔE で比例関係にあり、 $\Delta \lambda$ の値が小さなものほどオゾンガス下に放置後の変退色性が小さいことがわかる。よってオゾンガス下に放置後の変退色性を小さく、良好なものにするためには $\Delta \lambda$ の値が小さいものを使用すればよい。塩化アンモニウム2.75モル当量使用したときの $\Delta \lambda$ が46.5であることから、48以下が目安になる。

表6

試験インク		10日間自然暴露下放置の変退色試験			
試験後の ΔE		カラー印刷物		試験後の ΔE	
光沢紙A		光沢紙A		光沢紙B	
実施例4	9.9	$\Delta \sim \bigcirc$		9.1	$\Delta \sim \bigcirc$
実施例1	13.7	Δ		16.2	Δ
比較例1	22.2	×		28.4	×
比較例2	28.1	×		36.8	×

【0088】

表7

試験インク		オゾンガス下放置の変退色試験			
試験後の ΔE		カラー印刷物		試験後の ΔE	
光沢紙A		光沢紙A		光沢紙B	

* 光沢フィルムBで ΔE は13.5と実施例7のものに比べてかなり悪い結果であった。また実施例10の濾液のメタノール水溶液を、pH 2 で酸析を行シアン色素混合物を取り出したものは上記オゾンガス下放置試験で光沢紙Aで ΔE は14.6、光沢フィルムBで ΔE は14.4と実施例10のものに比べてかなり悪い結果であった。これらのデータからも pH 7 から 11 の塩析及びメタノールを用いた脱塩によって自然暴露下放置後の変退色性及びオゾンガス下に放置後の変退色性を増強する不純物を除去することができる。【0082】次に実施例1及び実施例4から実施例11で得られたシアン色素混合物のN、N-ジメチルホルムアミド中の分光光度計の吸収カーブ (吸光度を1から2 Abs に調整) を測定し、615 nm から 640 nm の吸収ピークの波長をCとし、655 nm から 680 nm の吸収ピークの波長をDとしたときD-C ($\Delta \lambda$) を測定した。表5に示す。

【0083】

※ 【0086】次に実施例1及び4で得られたシアン色素混合物を用いて、インク中の染料濃度を高濃度シアンインクは4.0%で調整し、低濃度シアンインクは0.8%に調整し、得られたインクをインクジェットプリンタBJ F850を用いてカラー印刷を行った。このとき用いたイエローインク、マゼンタインク、ブラックインクはBJ F850用の純正品を用いた。こうして得られた印刷物を10日間自然暴露下及びオゾンガス下放置の試験を行った。自然暴露下の試験結果を表6にオゾンガス下の試験結果を表7に示す。本試験では比較例としてProject Cyan 1 (比較例1) とC. I. Direct Blue 86 (比較例2) を用いた。

※ 【0087】

29

実施例4	8.1	△～○
実施例1	11.5	△
比較例1	17.6	×
比較例2	19.5	×

【0089】表6及び表7より、本発明のシアンインクを用いてカラー印刷されたものは現在一般的に使用されているシアンインクを用いてカラー印刷されたものと比較して自然暴露下放置及びオゾンガス下放置の変退色が非常に少なく、インクジェットプリンタ用に最適なインクである。

【0090】以上、自然暴露下放置及びオゾンガス下放置の何れにおいても、本発明のシアンインクでの印刷物の変退色が非常に少ないことから、本発明のシアンインクは現在使用されているシアンインクと比較して、光沢紙及び光沢フィルムの印刷により適したシアンインクであることがわかる。

【0091】

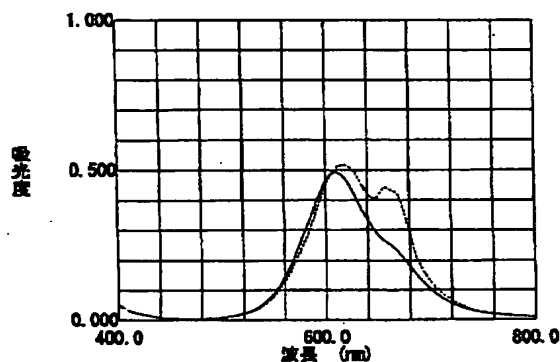
【発明の効果】本発明のシアンインク組成物に用いたシアン化合物は長期間保存後の結晶析出、物性変化、色変化等もなく、貯蔵安定性が良好である。又、本発明のインク組成物をインクジェット記録用のシアンインクとして使用した場合、特に光沢紙と呼ばれる無機物及び／又はポリマーで表面処理された情報伝達シートでの印刷において、自然暴露下放置及びオゾンガス下放置した場合でも変退色が少ない優れた結果を示している。そして印刷面は鮮明で理想に近いシアン色であることから、他のマゼンタ、イエローのインクと共に用いる事で、広い可視領域の色調を出し示す事ができる。従って、本発明のインク組成物はインクジェット記録用のシアンインクとして極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例7のpH10の塩析ろ液の吸収カーブである。

【図2】実施例8のpH7の塩析ろ液の吸収カーブであ*

【図5】



30

7.2	△～○
10.8	△
16.3	×
18.4	×

*る。

【図3】実施例9のpH2の塩析ろ液の吸収カーブである。

【図4】実施例10のメタノールろ液の吸収カーブである。

10 【図5】実施例4（実線）及びProjet Cyan 1（比較例1、点線）の水中で濃度を0.01g/lに調整したときの分光光度計の吸収カーブを図5に示す。

【図6】実施例1、4、11で得られた色素混合物のN、N-ジメチルホルムアミド中での吸収カーブである。

【図7】比較例1のN、N-ジメチルホルムアミド中での吸収カーブである。

20 【図8】実施例1の色素混合物の高速液体クロマトグラフィーの測定データを示す。

【図9】実施例4の色素混合物の高速液体クロマトグラフィーの測定データを示す。

【図10】実施例7の色素混合物の高速液体クロマトグラフィーの測定データを示す。

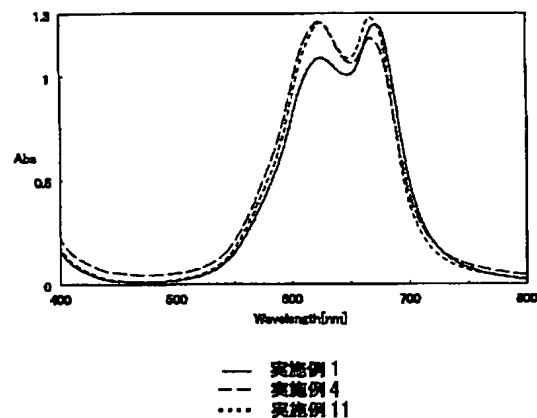
【図11】Projet Cyan 1（比較例1、アビシア社）の色素の高速液体クロマトグラフィーの測定データを示す。

【図12】 $\Delta\lambda$ とオゾンガス下に放置後の変退色性(ΔE)のグラフを図12に示す。

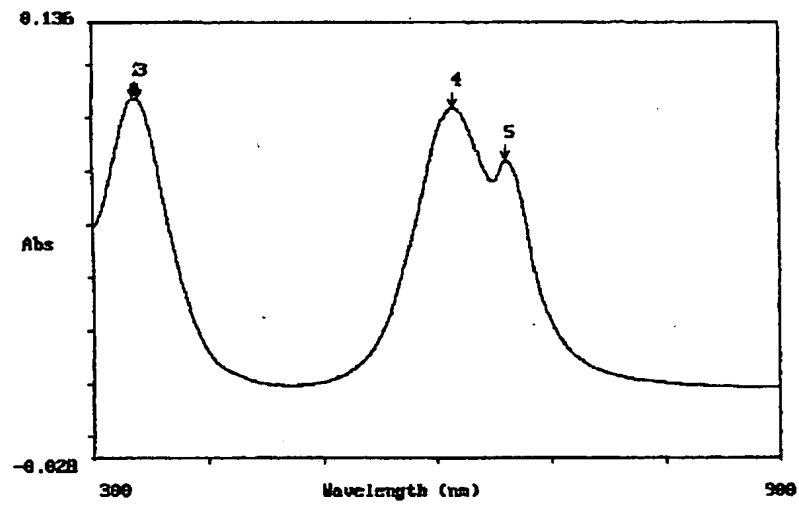
30 【符号の説明】

図1乃至図7において横軸は波長（ナノメートル）を、縦軸は吸光度をそれぞれ示す。又図8乃至図11においてx軸は波長（ナノメートル）を、y軸はmAU（吸光度/1000）を、z軸は時間（分）をそれぞれ示す。

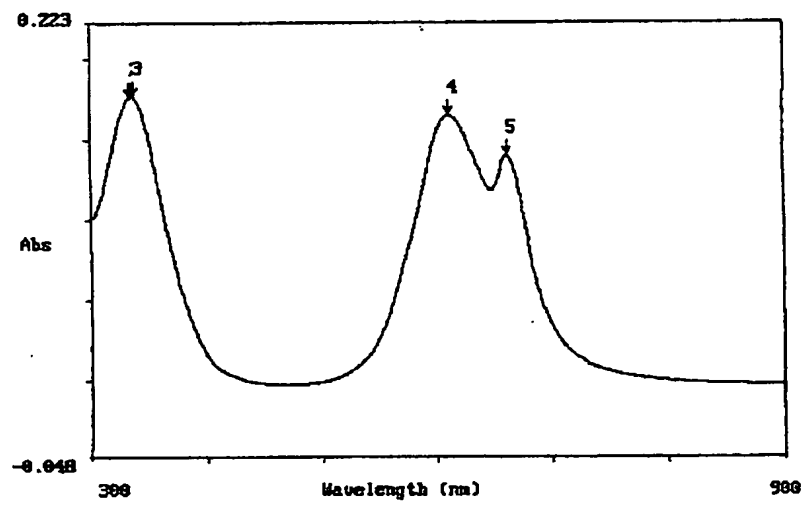
【図6】



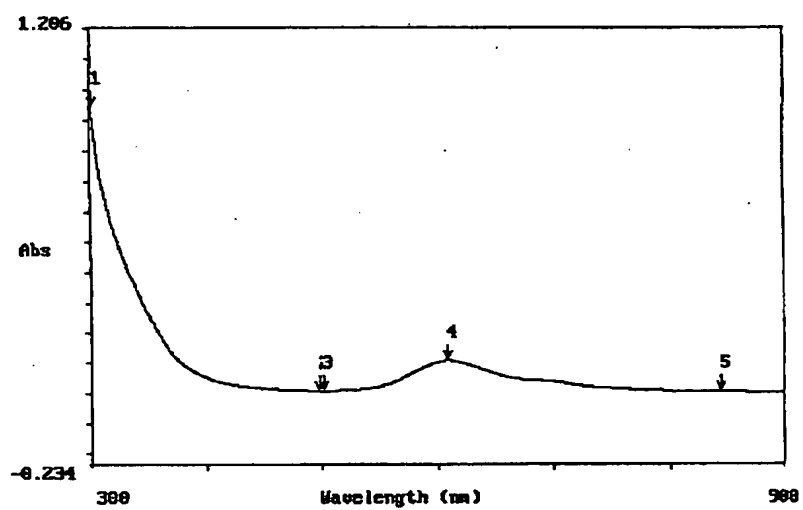
【図1】



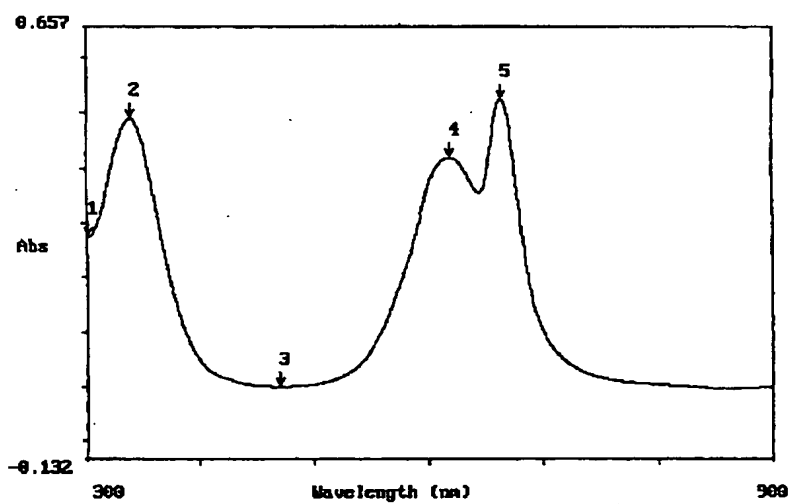
【図2】



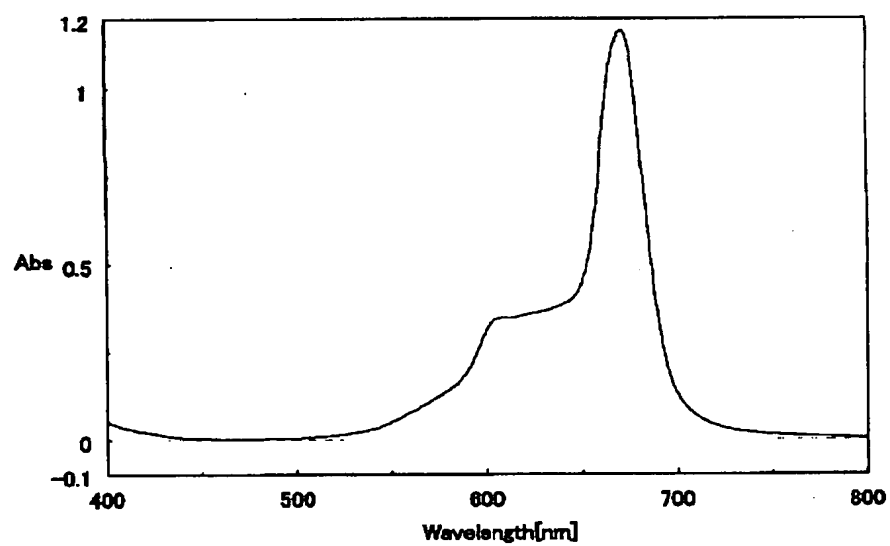
【図3】



【図4】

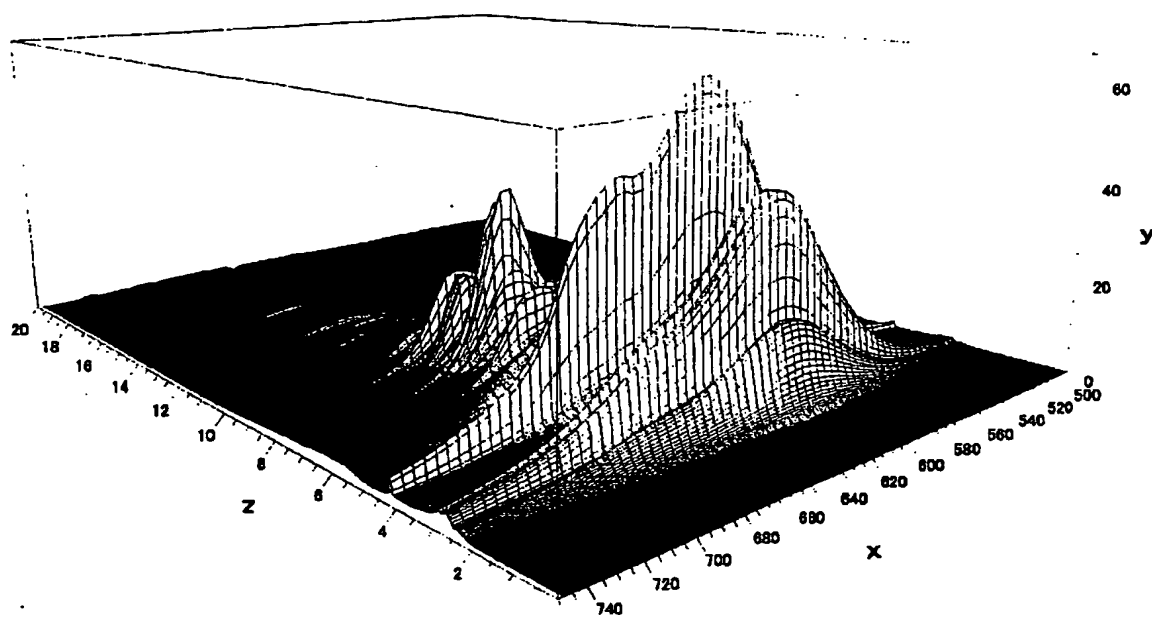


【図7】

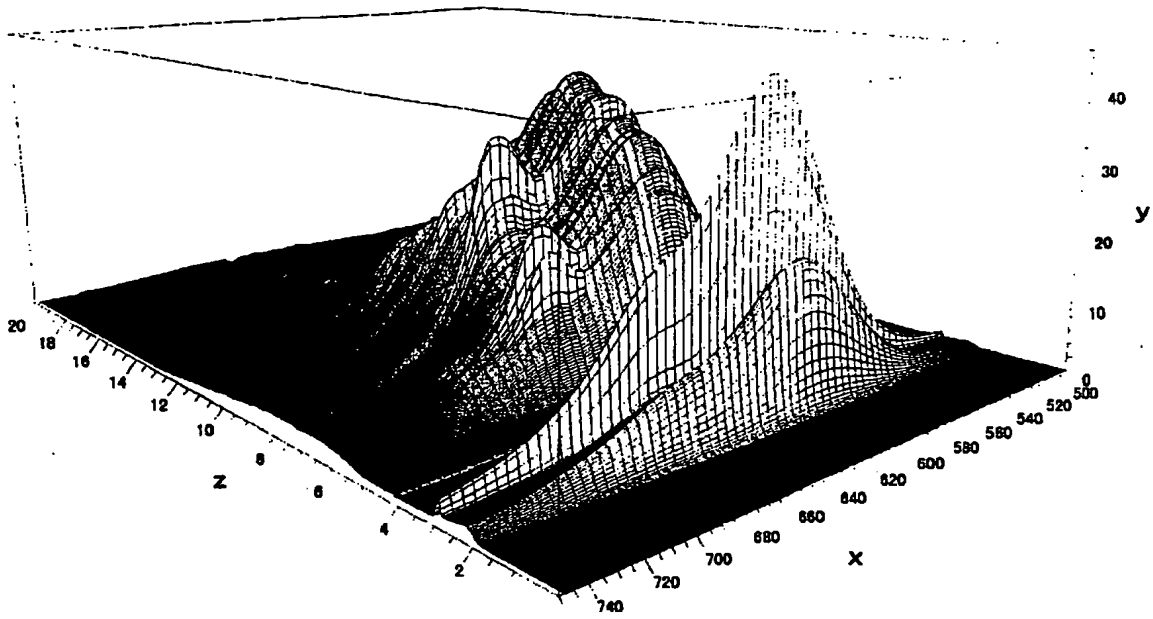


比較例1

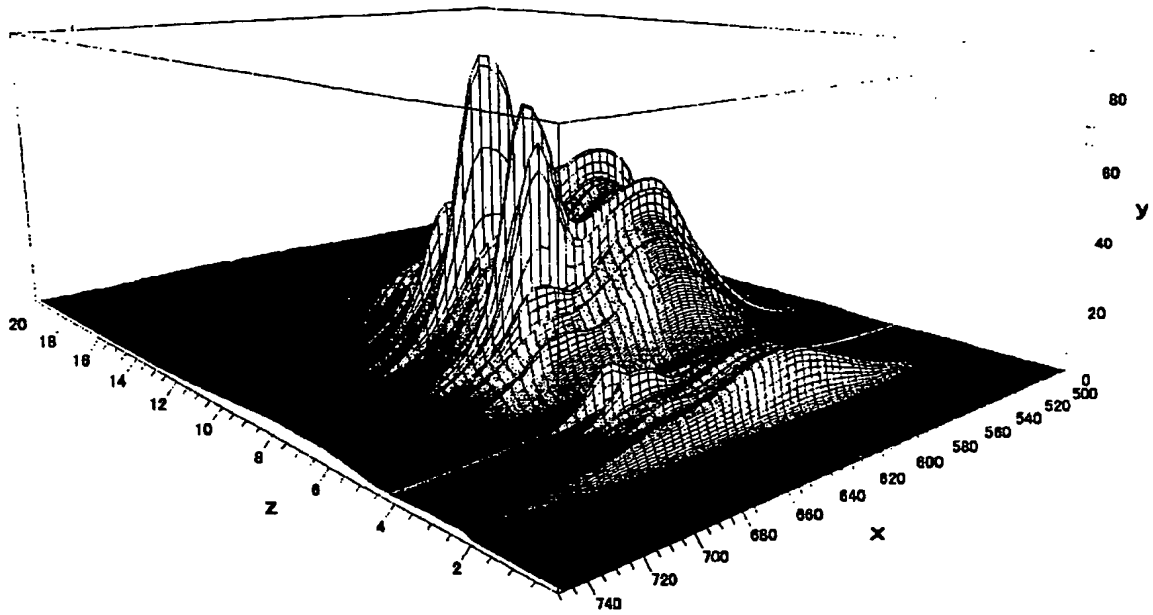
【図8】



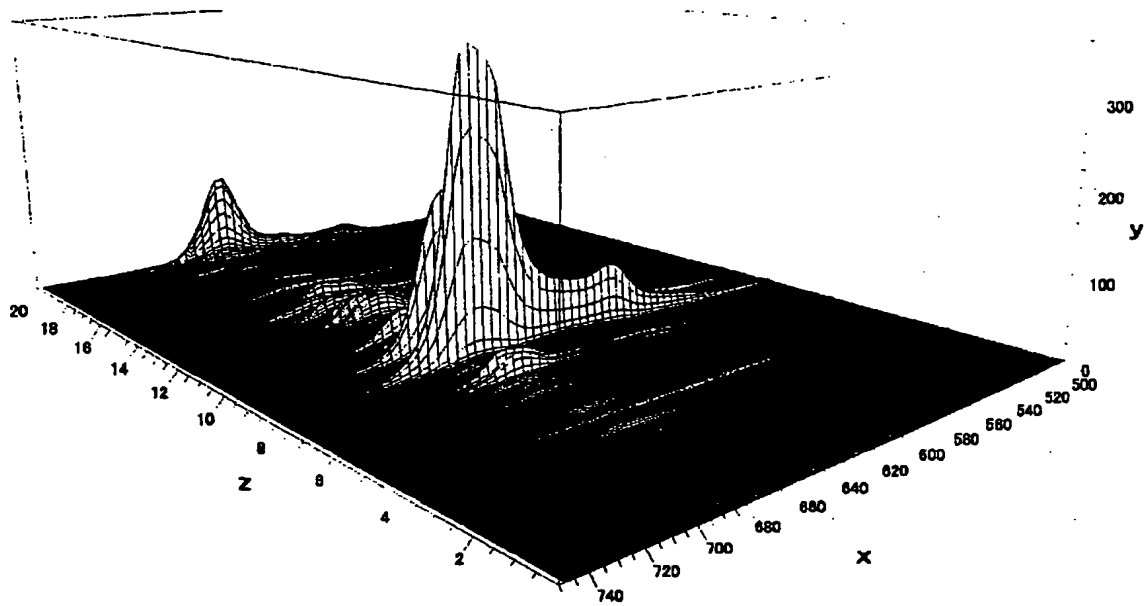
【図9】



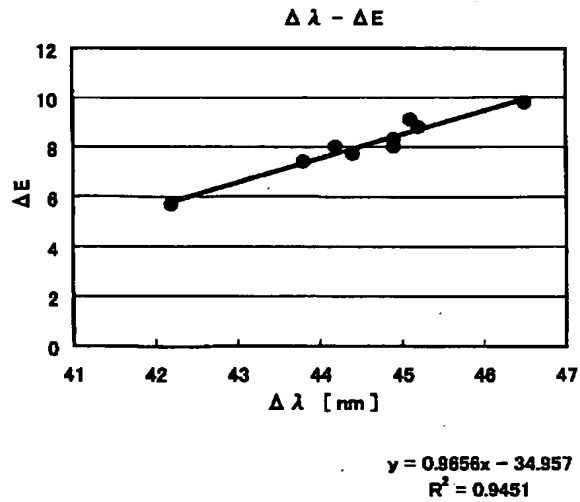
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
C 09 D 11/00

識別記号

F I
B 4 1 J 3/04

テーマコード(参考)

1 0 1 Y

(72)発明者 白崎 康夫
埼玉県さいたま市南中野61-7

F ターム(参考) 2C056 EA13 FC02 FC06
2H086 BA15 BA33 BA34 BA35 BA55
BA62
4J039 BA29 BA30 BC06 BC07 BC08
BC33 BC54 BC61 BE12 CA03
CA06 EA16 EA35 EA38 FA02
FA07 GA24